

## Preparation of a granulate for the purification of an arsenic-containing liquid especially ground water

**Publication number:** DE19745664 (A1)

**Cited documents:**

**Publication date:** 1999-04-29

US4565633 (A)

**Inventor(s):** JACOBI FRIEDHELM DR [DE]

**Applicant(s):** ES HA ES ANLAGENSTEUERUNGEN AU [DE]

**Classification:**

- **International:** B01J2/00; C02F1/28; B01J2/00; C02F1/28; (IPC1-7): C02F1/28; B01J2/00

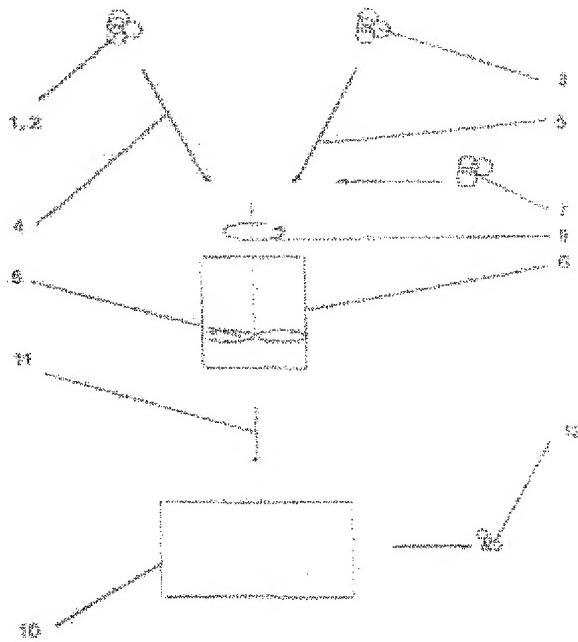
- **European:** B01J2/00, C02F1/28B

**Application number:** DE19971045664 19971017

**Priority number(s):** DE19971045664 19971017

### Abstract of DE 19745664 (A1)

Production of a granulate for purifying a fluid especially ground water (13) containing arsenic involves using a granulate (12) made of a mixture of a slow-reacting substrate substance (1) especially sand (3) containing approximately 30 wt.% iron powder. The sand grain size is 0.5-2 mm diameter, while the iron powder (3) grains are less than 60 microns. The mixture is fired with the addition of 2-5% carbon powder (7) or fine sawdust to granulate in the absence of oxygen. An Independent claim is included for the water treatment process in which water is passed through a reactor (18) into which oxygen is admitted, and filled with the above granulate (12). The water residence time within the reactor is between 0.5 and 1.5 hr.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide





(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

# (12) Offenlegungsschrift

## (10) DE 197 45 664 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
C 02 F 1/28  
B 01 J 2/00

(21) Aktenzeichen: 197 45 664.2  
 (22) Anmeldetag: 17. 10. 97  
 (23) Offenlegungstag: 29. 4. 99

(71) Anmelder:  
 ES-HA-ES Anlagensteuerungen  
 Automatisierungstechnik GmbH, 49076 Osnabrück,  
 DE

(74) Vertreter:  
 Kuczka, D., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 37136  
 Seeburg

(72) Erfinder:  
 Jacobi, Friedhelm, Dr., 37434 Rhumspringe, DE

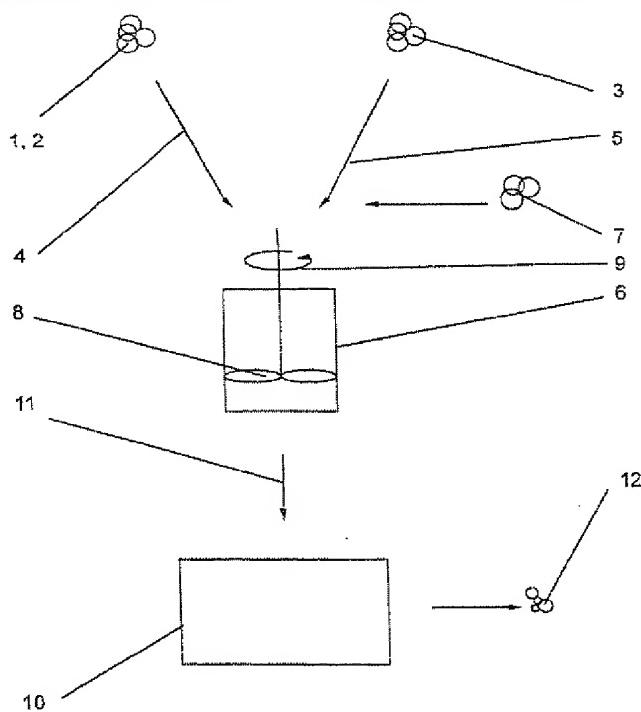
(56) Entgegenhaltungen:  
 US 45 65 633 A  
 JP 62-121691-A, Referat aus Chemical Patents Index, Derwent Publications LTD, London, Ref.Nr. 87-190207/27;  
 JP 5-317679 (A), Referat aus Patents Abstracts of Japan, C-1176, 1994 Vol.18/No.134;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluides, Granulat und Herstellungsverfahren des Granulates

(55) Ein Granulat (12) zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluides, insbesondere von arsenhaltigem Grundwasser (13), wird dadurch hergestellt, daß ein Gemisch aus einer Trägersubstanz (1), die körnig ausgebildet und reaktionsfähig ist, und bis 30 Gew.-% Eisenpulver (3) hergestellt wird und anschließend das Gemisch unter Ausschluß von Sauerstoff zu Granulat (12) gebrannt wird.  
 Bei dem Verfahren zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluides (12), insbesondere von arsenhaltigem Grundwasser, wird das Fluid durch einen Reaktor geleitet, der mit dem Granulat (12) gefüllt ist.



DE 197 45 664 A 1

DE 197 45 664 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluides, insbesondere von arsenhaltigem Grundwasser, und einem Herstellungsverfahren eines Granulats zur Verwendung in dem Verfahren.

Arsen kommt in der Natur sowohl in anionischer Form als Metallarsenid, wie auch in kationischer Form als Arsensulfid bzw. Arsenoxid vor.

Neben dem natürlichen Vorkommen werden Böden, und damit auch das Grundwasser, mit arsenhaltigen Abfällen verschmutzt.

Arsen ist bei unkontrollierter Einnahme – für den Menschen schädlich.

Zur Gewinnung von Trink-, Brauch- oder Heilwässern wird bekanntlich das Grundwasser gefördert. Da dieses, wie oben erläutert, teilweise arsenhaltig ist, muß es vor dem Gebrauch durch geeignete Maßnahmen von dem Arsen befreit werden.

In besonders belasteten Gegenden wurden bereits Brunnen aufgrund zu hoher Arsengehalte geschlossen.

Es ist bekannt, mittels einer Umkehrosmose mit Arsen belastetes Wasser zu reinigen. Das Verfahren arbeitet durchaus zufriedenstellend, benötigt jedoch einen erheblichen technischen Aufwand.

Aus der DE 43 20 003 A1 ist ein Verfahren zur Entfernung von gelöstem Arsen mittels festem Eisenhydroxid bei einer Wasserreinigung bekannt. Dafür wird festes Eisen-III-Hydroxid hergestellt und in suspendierter oder granulierter Form in einem Suspensionsreaktor oder Festbettadsorber eingesetzt. Das arsenhaltige Rohwasser wird, falls AS (III) enthalten ist, oxidiert. Anschließend erfolgt über einen bestimmten Zeitraum ein Kontakt mit dem Eisen-III-Hydroxid, an welches sich das Arsen bindet.

Bei diesem bekannten Verfahren wird mithin das Eisenhydroxid technisch erst hergestellt und anschließend mit dem arsenhaltigen Wasser in Kontakt gebracht. Das Verfahren ist einfach und liefert gute Ergebnisse.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zugrunde, das bekannte Verfahren weiter zu vereinfachen und ein Granulat zur Verfügung zu stellen, welches preiswert herstellbar und hochwirksam ist.

Das Problem betreffend einem Herstellungsverfahren für das Granulat wird durch die Merkmale des Anspruches 1 gelöst, betreffend dem Granulat durch die Merkmale des Anspruches 7 und betreffend dem Verfahren durch die Merkmale des Anspruches 8.

Die Unteransprüche zeigen zweckmäßige Ausgestaltungen auf.

Zur Herstellung des Granulates wird eine Trägersubstanz mit Eisenpulver vermischt. Die Trägersubstanz ist körnig ausgebildet und reaktionsträge. Unter "reaktionsträge" wird vorliegend verstanden, daß die Trägersubstanz den Verfahrensprozeß, wie er später noch beschrieben wird, nicht oder nur geringfügig nachteilig beeinflußt. Die Menge des Eisenpulvers in dem Gemisch beträgt bis zu 30 Gew.-%. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Menge vom 25 Gew.-% herausgestellt.

Nach dem Vermengen des Gemisches wird dieses zu dem Granulat gebrannt.

Der Brennvorgang erfolgt unter Ausschluß von Sauerstoff, es wird also sichergestellt, daß in einer Brennkammer keine Sauerstoffzufuhr erfolgt. Dadurch wird ein Verbrennen des Eisenpulvers verhindert.

Das Granulat kann zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluids, insbesondere von arsenhaltigem Grundwasser, eingesetzt werden und kennzeichnet sich dadurch, daß es gebrannt ist und als Grundsubstanz die körnig ausgebildete, re-

aktionsträge Trägersubstanz und Eisenpulver aufweist.

Zur Durchführung des Verfahrens wird das belastete Fluid durch einen Reaktor geleitet, der mit dem Granulat gefüllt ist. Als Reaktor kann ein beliebiger Behälter Verwendung finden, der einen entsprechenden Ein- und Auslaß aufweist.

Bei der Durchleitung des arsenhaltigen Fluides verrostet das Eisenpulver. Durch gelösten Sauerstoff werden freigesetzte Eisen-II-Ionen zu Eisen-III-Ionen aufoxidiert und bilden mit den Arsen-V-Anionen schwerlösliches Eisenarsenat, welches sich am bzw. im Granulat festsetzt. Überschüssige Eisen-III-Ionen bilden nach hydrolytischer Spaltung des Fluides Eisenhydroxid, also Rost. Der Rost lagert sich fein verteilt im bzw. am Granulat ab und bindet das Arsen in dem Fluid adsorptiv.

Falls das Fluid keinen oder zu wenig Sauerstoff für den Oxidationsprozeß aufweisen sollte, kann eine Sauerstoffzugabe erfolgen.

Gegenüber dem Stand der Technik wird die wirksame Komponente Rost in dem Granulat selber gebildet, indem Eisenpulver eingesetzt wird, welches in beliebigen Mengen kostengünstig zu erwerben ist. Dies senkt die Herstellungskosten erheblich.

Trotz geringem technischem Aufwand für die Durchführung des Verfahrens ist die Wirksamkeit überraschenderweise extrem gut. Das mit diesem Verfahren behandelte Fluid weist einen Arsengehalt auf, der mit der heutigen Meßtechnik nicht mehr nachweisbar ist, der also weniger als 2 µg/l beträgt.

Das Verfahren eignet sich sowohl für einen großtechnischen Einsatz, als auch für einen Einsatz im privaten Bereich, beispielsweise für eine private Wasseraufbereitung.

Als Trägersubstanz kann Sand vorgesehen sein. Diese Trägersubstanz ist einerseits, wie gefordert, reaktionsträge und anderseits kostengünstig beschaffbar.

Der mittlere Korndurchmesser der Trägersubstanz kann zwischen 0,5 mm und 2 mm betragen. Wichtig ist, daß das Korngrößenspektrum relativ eng begrenzt ist. Dadurch wird eine gleichmäßige Durchströmung des Granulates sichergestellt.

Die Korngröße des Eisenpulvers kann kleiner 60 µm betragen, so daß das Eisenpulver feinkörnig ausgebildet ist und genügend Eisen-Ionen zur Bindung des Arsens vorliegen.

Dem Gemisch kann 2% bis 5% Kohlenpulver oder feines Holzmehl beigemengt werden. Durch das Brennen des Gemisches unter Zugabe von Kohlenpulver bzw. Holzstaub wird dem Eisenpulver eingelagerter Sauerstoff entzogen. Dadurch ist ermöglicht, ein handelsübliches, kostengünstiges Eisenpulver zu verwenden. Weiterhin reagiert dieses Eisenpulver aufgrund dieser Behandlung kontrolliert, verrostet also langsam.

Zur Reinigung des Fluides wird diese, wie es bereits oben beschrieben ist, durch den Reaktor geleitet. Dazu sollte die Größe des Reaktors, die Menge des Granulates in dem Reaktor und die Menge des eingeleiteten Fluides derart aufeinander abgestimmt sein, daß die Kontaktzeit des Fluides mit dem Granulat zwischen 0,5 h und 1,5 h beträgt. Eine Verweildauer von ca. 1 h hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels weiter erläutert.

Es zeigen, jeweils in stark schematisierter Darstellung, Fig. 1 Verfahrensschritte zur Herstellung eines Granula-

tes und

Fig. 2 Verfahrensschritte zur Reinigung von arsenhaltigem Grundwasser.

In der Fig. 1 ist eine Trägersubstanz 1 dargestellt, die als

Sand 2 ausgebildet ist. Die Korngröße des Sandes 2 beträgt zwischen 0,5 mm und 5 mm. Der Sand 2 wird mit Eisenpulver 3 gemäß den Pfeilen 4 und 5 in einen Behälter 6 verbracht. Das Verhältnis vom Sand 2 zu dem Eisenpulver 3 beträgt 30 Gew.-%.

Zu dem Gemisch wird 3% Kohlepulver 7 gegeben und diese Gemisch mittels eines Mischers 8, wie es durch einen Pfeil 9 angedeutet ist, vermengt.

Das Gemisch wird anschließend einem Brennofen 10 zugeführt (Pfeil 11), wo es unter Ausschluß von Sauerstoff zu einem Granulat 12 gebrannt wird.

Die Fig. 2 zeigt ein Verfahren zur Reinigung von arsenhaltigem Grundwasser 13. Das Grundwasser 13 wird mittels einer Pumpe 14 über Leitungen 15, 16 einem Einlaß 17 eines Reaktors 18, der mit dem Granulat 12 gefüllt ist, zugeführt. Der Einlaß 17 befindet sich im Bereich einer Unterseite 19 des Reaktors 18 und mündet in einem durch die Unterseite 19 und einem Sieb 20 gebildeten Freiraum 21.

Ein zweiter Freiraum 22 ist an einer Oberseite 23 des Reaktors 18 gebildet und durch die Oberseite 23 und einem zweiten Sieb 24 begrenzt.

Zwischen den Sieben 20 und 24 ist das Granulat 12 angeordnet.

Das Grundwasser 13 wird nach einem Durchlaufen des Reaktors 18 über einen Auslaß 25, der in dem zweiten Freiraum 22 mündet, entnommen, wie es durch den Pfeil 26 angedeutet ist.

Nach der Förderung des Grundwassers 13 mittels der Pumpe 14 gelangt dieses in den Reaktor 18, in der eine Verweildauer von ca. 1 h gegeben ist. Das Grundwasser 13 löst geringe Mengen Eisen auf und der in dem Grundwasser 13 gelöste Sauerstoff bewirkt eine Oxidation des gelösten Eisens zu Eisen-III-Ionen. Daraufhin bildet sich Eisenarsenat, welches schwerlöslich ist und sich in dem Granulat 12 festsetzt. Überschüssige Eisen-III-Ionen bilden nach hydrolytischer Spaltung des Grundwassers 13 Eisenhydroxid, welches sich fein verteilt in dem Granulat 12 ablagert. Das Eisenhydroxid seinerseits bindet das sich im Grundwasser 13 befindliche Arsen adsorptiv. Nach ca. 1 h ist der Vorgang beendet und das Grundwasser 13 von dem Arsen befreit. Das gereinigte Grundwasser 13 wird über den Auslaß 25 dem Reaktor 18 entnommen.

Nach Ablauf der Standzeit des Granulates 12 kann dieses entnommen, mittels einer Trommel gereinigt, ausgesiebt und wiederverwendet werden. Dadurch werden die mit Arsen belasteten Reststoffe reduziert.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Trägersubstanz
- 2 Sand
- 3 Eisenpulver
- 4 Pfeil
- 5 Pfeil
- 6 Behälter
- 7 Kohlepulver
- 8 Mischer
- 9 Pfeil
- 10 Brennofen
- 11 Pfeil
- 12 Granulat
- 13 Grundwasser
- 14 Pumpe
- 15 Leitung
- 16 Leitung
- 17 Einlaß
- 18 Reaktor
- 19 Unterseite

- 20 Sieb
- 21 Freiraum
- 22 Freiraum
- 23 Oberseite
- 5 24 Sieb
- 25 Auslaß
- 26 Pfeil

#### Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren eines Granulates (12) zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluides, insbesondere von arsenhaltigem Grundwasser (13), bei dem

- a) ein Gemisch aus
  - einer Trägersubstanz (1),
  - die körnig ausgebildet und
  - reaktionsträge ist und
  - Eisenpulver (3) bis 30 Gew.-% hergestellt wird und anschließend
- b) das Gemisch zu Granulat (12) gebrannt wird,
- c) wobei der Brennvorgang unter Ausschluß von Sauerstoff erfolgt.

2. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägersubstanz (1) Sand (2) vorgesehen ist.

3. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägersubstanz (1) einen mittleren Korndurchmesser von 0,5 mm bis 2 mm aufweist.

4. Herstellungsverfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des Eisenpulvers (3) kleiner 60 µm beträgt.

5. Herstellungsverfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch 2% bis 5% Kohlenpulver (7) oder feines Holzmehl vor dem Brennvorgang zugegeben wird.

6. Granulat (12) zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluides, insbesondere von arsenhaltigem Grundwasser (13), welches

- gebrannt ist und als Grundsubstanz
- eine körnig ausgebildete, reaktionsträge Trägersubstanz (1) und
- Eisenpulver (3) aufweist.

7. Verfahren zur Reinigung eines arsenhaltigen Fluides (12), insbesondere von arsenhaltigem Grundwasser (13), mit folgenden Verfahrensschritten:

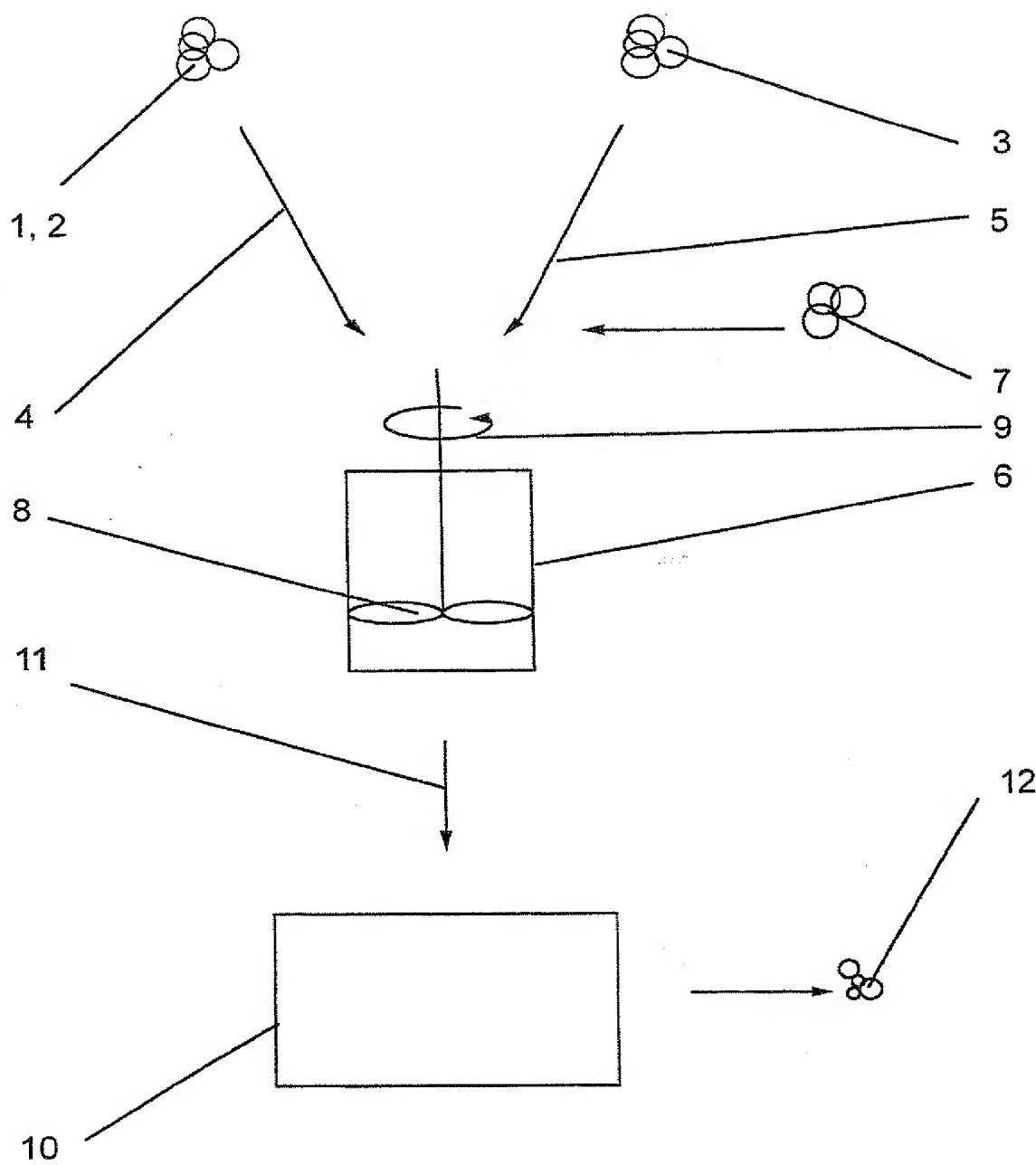
- das Fluid wird durch einen Reaktor (18) geleitet,
- der mit einem Granulat (12) gemäß Anspruch 6 gefüllt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Sauerstoffzugabe in den Reaktor (18) erfolgt.

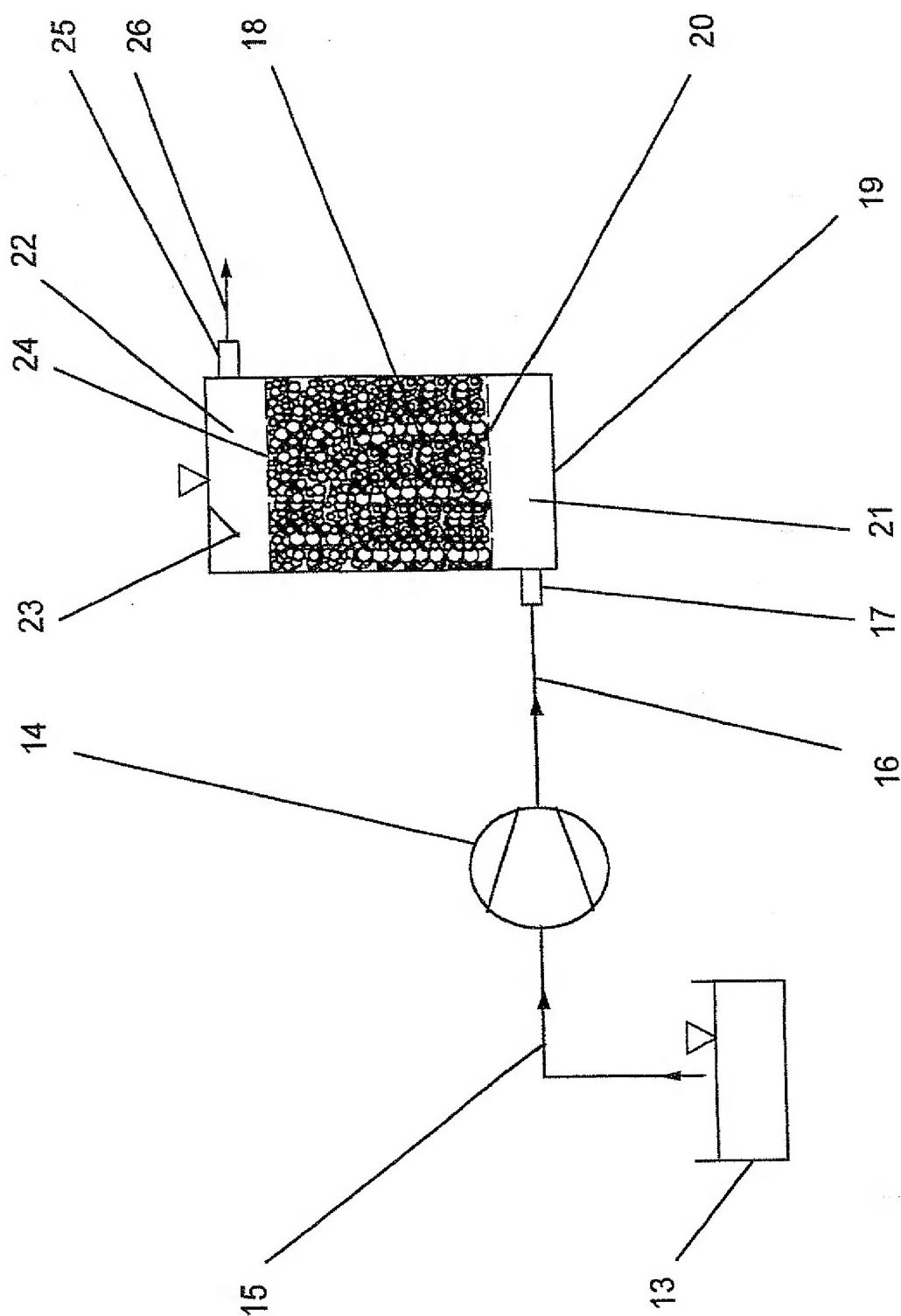
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe des Reaktors (18), die Menge des Granulates (12) und die Menge des eingeleiteten Fluides derart aufeinander abgestimmt sind, daß die Kontaktzeit des Fluides mit dem Granulat (12) zwischen 0,5 h und 1,5 h beträgt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur 1



Figur 2